

505,450

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/076915 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G01N 21/88,**  
33/44, C14B 1/28

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/02507**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. März 2003 (12.03.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
102 11 293 14. März 2002 (14.03.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**  
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PABST, Gunther**  
[DE/DE]; Gaussstr.12, 68165 Mannheim (DE). **IGL,**  
**Georg** [DE/DE]; Bachstr.5, 71554 Weissach (DE).  
**HÖRNER, Klaus, Dieter** [DE/DE]; Burgstrasse 28,  
68165 Mannheim (DE).

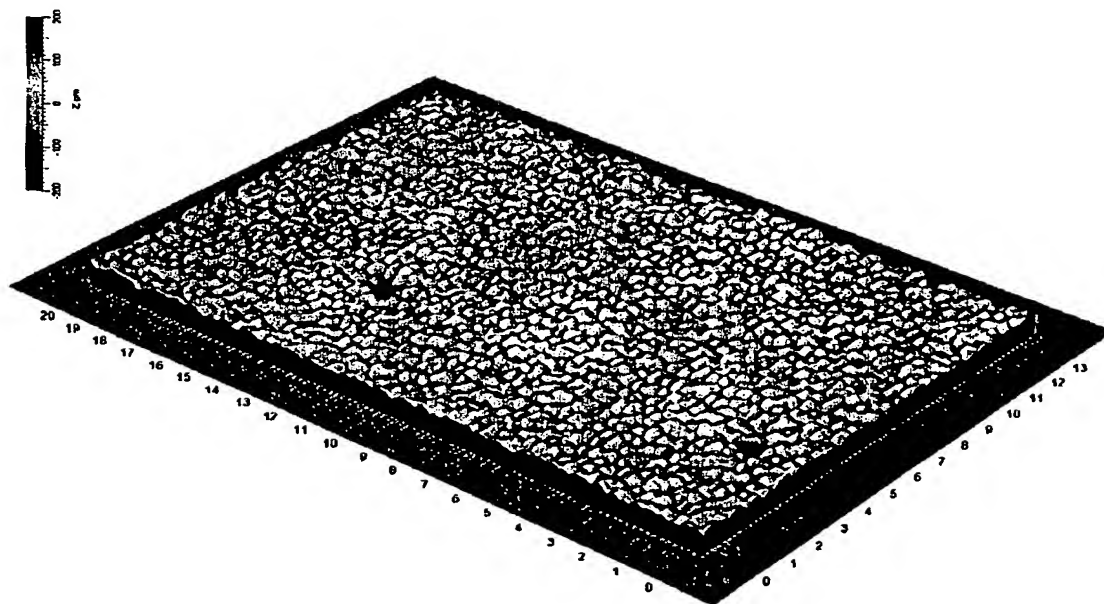
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT,**  
**AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,**  
**CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,**  
**GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,**  
**KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,**  
**MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD FOR CONDUCTING AUTOMATED SURFACE INSPECTION AND SURFACE CORRECTION**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR AUTOMATISIERTEN OBERFLÄCHENKONTROLLE UND OBERFLÄCHENKOR-**  
**REKTUR**



(57) Abstract: The invention relates to an automated method for inspecting and correcting the surfaces of flat materials, for example, leather. The invention particularly relates to a method for classifying surfaces of flat materials involving the following steps: (a) preparing a material; (b) optoelectronically sensing the surface of the material; (c) determining the number of defects; (d) determining the volume of defects and subsequently conducting an automatic classification of the flat materials based on the number and volume of defects.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY



WO 03/076915 A1



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein automatisiertes Verfahren zur Oberflächenkontrolle und Oberflächenkorrektur von flächig ausgestalteten Materialien, beispielsweise von Leder. Speziell betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Klassifizierung von Oberflächen von flächig ausgestalteten Materialien, umfassend die folgenden Schritte: (a) Vorbereiten eines Materials, (b) opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des Materials, (c) Bestimmen der Anzahl der Fehler, (d) Bestimmen des Volumens der Fehler, und anschließendes automatisches Klassifizieren der flächig ausgestalteten Materialien nach Zahl und Volumen der Fehler.

Verfahren zur automatisierten Oberflächenkontrolle und Oberflächenkorrektur

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein automatisiertes Verfahren zur Klassifizierung von flächig ausgestalteten Materialien, umfassend die folgenden Schritte:

10

(a) Vorbereiten eines Materials,

(b) opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des Materials,

15 (c) Bestimmen der Anzahl der Fehler,

(d) Berechnen der Volumen der Fehler,

und anschließendes Klassifizieren der flächig ausgestalteten

20 Materialien nach Zahl und Volumen der Fehler.

Einheitliche Oberflächen von flächig ausgestalteten Materialien und Werkstoffen sind wirtschaftlich von hohem Interesse. Dabei kann es sich beispielsweise um Laminatoberflächen oder um Marmor

25 handeln. Schon kleine Fehler können den Wert des Materials entscheidend mindern. Daher verursacht die Qualitätskontrolle, die insbesondere bei der Begutachtung hochwertiger Materialien mit großer Sorgfalt manuell durchgeführt werden muss, erhebliche Kosten.

30

Insbesondere ist möglichst einheitliches und mechanisch gut strapazierbares Leder heute von großer wirtschaftlicher Bedeutung, da sich mit ihnen unter möglichst geringen Verlusten arbeiten lässt. Wirtschaftlich besonders wertvoll ist ein Leder mit möglichst na-

35

turbelassener Oberfläche, dem Fachmann auch als natürliches Narbenbild bekannt. Jede Gerberei ist bestrebt, einen möglichst hohen Anteil an hochwertigen Ledern zu erzeugen. Daher durchlaufen Leder und das Ausgangsmaterial, also die Tierhäute, stets zahlreiche Kontrollen. Nach der eigentlichen Gerbung wird das Leder

40

entwässert und manuell geprüft, d.h. der Gerber schlägt jede einzelne Haut auf, betrachtet sie, erkennt und markiert Fehler, insbesondere Rohhautschäden, und teilt sie dann in 5 verschiedene Qualitätsstufen ein. Diese manuelle Kontrolle wird nach anderen Schritten in der Lederherstellung wiederholt, zum Beispiel mit

45

den Rohhäuten, nach der Nachgerbung und nach der Zurichtung, und die Kontrolle ist sehr aufwändig.

Gerbereien erleiden beträchtliche wirtschaftliche Einbußen durch Oberflächenfehler wie Rohhautschäden der Häute und durch oberflächliche Fabrikationsfehler. Unter Rohhautschäden versteht man solche minderwertigen Stellen des Leders, die das betreffende

5 Tier beispielsweise durch Stacheldrahttrisse, Striegelrisse, Dornenrisse, Treibstachel- oder Mistgabelstiche, Scheuerstellen, Hornstoßverletzungen, Brandzeichen der Tiere, Miststellen und Engerlingsschäden durch beispielsweise Dasselfliegen zu Lebzeiten erlitten hat. Die Entstehung von Rohhautschäden lässt sich auch

10 bei artgerechter Tierhaltung kaum vermeiden und führt dazu, dass größere Teile des Leders für hochwertige Anwendungen, beispielsweise für Automobilsitze oder Qualitätsschuhe, nicht mehr in Frage kommen. Besonders tief gehende Rohhautschäden wie beispielsweise tiefe Risse verhindern die Verwertung des entspre-

15 chenden Leders für die Herstellung großflächiger, einheitlicher Lederfolgefabrikate, wie z.B. für Möbel oder Automobilledersitze. Dies führt zu einer erheblichen Wertminderung des Leders.

Zu oberflächlichen Fabrikationsfehlern gehören beispielsweise

20 Abzugsschäden. Weitere oberflächliche Fabrikationsfehler, die zu Beeinträchtigungen führen, sind beispielsweise Farbunterschiede, herbeigeführt z.B. durch Krankheiten, Konservierungsschäden beispielsweise durch Käferfraß, weiterhin Brühschäden.

25 Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Verluste, die Gerbereien durch Rohhautschäden und/oder oberflächliche Fabrikationsfehler entstehen, zu minimieren. Dabei teilen sich die Verbesserungsvorschläge in solche Verfahren ein, die sich mit der Detektion von Rohhautschäden und/oder oberflächlichen Fabrikationsfehlern be-

30 schäftigen, und in solche, die sich um die Korrektur bemühen. Die bisher bekannten Verfahren sind jedoch mit Nachteilen behaftet. Es hat ebenfalls nicht an Versuchen gefehlt, die Erkennung der Rohhautschäden und/oder oberflächliche Fabrikationsfehler maschinell durchzuführen.

35 Aus DE 42 16 469 ist eine Einrichtung zum Klassifizieren von Häuten bekannt, bei dem Fehler durch eine Infrarotlichtkamera qualitativ bestimmt und quantitativ ausgewertet werden. Das Verfahren wird nach der ersten Chromgerbung durchgeführt. Qualitativ

40 schlechtere Häute werden manuell aussortiert und keiner weiteren Verarbeitung zugeführt. Die Verluste an Material sind also gegenüber den herkömmlichen Verfahren nicht gemindert.

Aus DE 42 30 068 ist ein Verfahren zur berührungslosen Überprüfung der Oberflächenrauigkeit von Materialien, speziell von

45 Leder oder Kunstleder bekannt. Aus den mit Hilfe einer optischen Reflektionsmessvorrichtung gemessenen Werten wird mit Hilfe einer

Fourier-Transformation ein Ortsfrequenzspektrum zugeordnet, anschließend werden dann die durch die Rauigkeit, d.h. durch Löcher und andere Unregelmäßigkeiten der Oberfläche bedingten charakteristischen Spektralanteile im Ortsfrequenzspektrum analysiert und mit den vorgegebenen Sollwerten verglichen. Das Verfahren dient lediglich der Beurteilung von Leder, weitergehende Verwendungsmöglichkeiten werden nicht offenbart. Auch muss die Beurteilung wiederum manuell durchgeführt werden.

- 10 Aus DE 42 31 222 C1 ist ein Verfahren zum Symbolisieren und Markieren von Fehlerstellen in Naturleder bekannt. Unterschiedliche Qualitätszonen werden zunächst manuell markiert, beispielsweise durch Markieren mit einem Fluoreszenzmarker oder durch Umlegen mit einer Kordel. In unterschiedlichen Qualitätszonen werden
- 15 jeweils Kugeln untergebracht und die Zahl und Größe der Kugeln anschließend durch eine Kamera ermittelt. Dieses Verfahren soll sich als Vorbereitung für ein anschließendes automatisches Nesten eignen - darunter versteht man automatisches rechnergestütztes Legen der Stanzmusterteile, anhand der dann eine Maschine die
- 20 Stanzmuster ausschneidet - erfordert jedoch viel teure manuelle Arbeit.

- Aus DE 197 37 703 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erkennung, Quantifizierung und Qualifizierung von Fehlern und
- 25 Fehlstellen bei Tierhäuten bekannt. Das Verfahren beruht darauf, dass die ausgebreiteten Häute mit Licht von mehreren Farben ausgeleuchtet und dann photometrisch ausgewertet werden. Die Fehler werden anschließend in Listen aufgenommen und die Leder auf verschiedene Stapel verteilt. Leder höherer Qualität wird dann
- 30 beispielsweise an die Schuhindustrie geschickt, während für Leder niederer Qualität eine Verwendung in der Möbelindustrie vorgeschlagen wird. Eine Abhilfe, wie Abfälle bei der Lederherstellung und Verwertung verringert oder vermieden werden könnten, wird nicht vorgeschlagen.

- 35 Aus WO 97/29368 ist ein visuelles Inspektionssystem für Häute bekannt, bestehend aus einem dreidimensionalen Scannen der gespannten Hautoberfläche mit einer Lichtquelle und anschließendes Übersetzen in einen Algorithmus. Das offenbarte Verfahren eignet
- 40 sich zum Kartographieren und Analysieren von Häuten insbesondere im Hinblick auf versteckte Fehler. Das offenbarte Verfahren schlägt nicht vor, wie Abfälle bei der Lederherstellung und Verwertung verringert oder vermieden werden können.

- 45 Aus EP 1 107 377 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Ermitteln der Qualität der Oberflächenstruktur von Häuten bekannt, das auf der Ermittlung der Rautiefe mittels optischer Verfahren

beruht. Die Schrift schlägt lediglich eine Bestandsaufnahme der Defekte und Rohhautschäden vor, gibt aber keine Hinweise darauf, wie Abfälle bei der Lederherstellung verringert oder vermieden werden könnten.

5

Den aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren zur Beseitigung von Rohhautschäden ist gemein, dass sie erhebliche Materialverluste oder eine Qualitätsminderung des Materials in Kauf nehmen und auf viel manuelle Arbeit angewiesen sind.

10

Es besteht die Möglichkeit, die Häute nach dem Gerben zu sichten und gute Stellen herauszustanzen, um sie hochwertigen Anwendungen zuzuführen. Jedoch ist man entweder gezwungen, die übrige Haut zu entsorgen oder sie für Anwendungen mit geringeren Qualitäts-

15 anforderungen einzusetzen, was große materielle und finanzielle Verluste bedeutet.

Schon lange ist es üblich, solchen Ledern, die viele oder große Rohhautschäden und/oder oberflächliche Fabrikationsfehler auf-

20 weisen - und das sind in der Praxis mehr als 80% der Leder - den sogenannten Narben abzuschleifen, um auf diese Weise eine egale, das heißt gleichmäßige Zurichtung zu ermöglichen. Das bedeutet für Gerbereien aber große finanzielle Verluste, weil dieses Verfahren einerseits mit erheblichem Aufwand an Personal, Chemikalien und Maschinen verbunden ist, andererseits geht mit dem abgeschliffenen Narben ein wertbestimmender Teil des Leders verloren, was einen geringeren zu erzielenden Preis für den Gerber bedeutet. Letztlich nimmt der Wert des Leders ab, das Verfahren bedeutet also eine Wertminderung des Leders.

30

Es sind ebenfalls Verfahren bekannt, nach dem Abschleifen des natürlichen Narben einen sogenannten künstlichen Narben aufzubringen, beispielsweise durch Auftragen und Aushärten lassen einer Polymerdispersion und Prägen mit einem künstlichem Narben-

35 negativ. Dadurch wird ein sogenannter künstlicher Narben erzeugt, der aber allgemein als weniger wertvoll gilt.

Eine weitere gängige Technik ist das Stuccieren, d.h. das großflächige Auftragen z. B. einer wässrigen Polymerdispersion, speziell einer Polymerlösung auf den nur wenig oder gar nicht abgeschliffenen Narben. Das bedeutet im Allgemeinen einen erheblichem manuellen Aufwand. Außerdem wird die Qualität des Leders meist stark abgesenkt, denn es wird beispielsweise die Elastizität des Leders gemindert. Außerdem beobachtet man beim Aushärten der

45 Polymerdispersionen meist einen gewissen Schwund, so dass die

Rohhautschäden und und/oder Oberflächliche Fabrikationsfehler letztlich nicht perfekt ausgeglichen sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher allgemein, ein  
5 Verfahren zur Klassifizierung von flächig ausgestalteten Materialien bereitzustellen, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war speziell, ein Verfahren  
10 zur Klassifizierung und Aufwertung von flächig ausgestalteten Materialien bereit zustellen, durch das Abfälle, insbesondere bei der Lederherstellung, verringert und hochwertige Materialien hergestellt werden können. Insbesondere bestand die Aufgabe darin, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das hochwertige Leder aus  
15 Häuten mit Oberflächenfehlern wie beispielsweise Rohhautfehlern und/oder oberflächlichen Fabrikationsfehlern hergestellt werden können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es weiterhin, eine Vorrichtung bereit zu stellen, durch die Oberflächenfehler von Leder beseitigt und damit die Qualität des Leders aufgewertet  
20 werden kann.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das erfindungsgemäße automatisierte Verfahren umfasst mehrere  
25 Schritte.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht von beliebigen flächig ausgestalteten Materialien aus. Beispielhaft sei Marmor genannt, weiterhin Lamine für beispielsweise Fußbodenanwendungen. Die flächig  
30 chig ausgestalteten Materialien werden arretiert.

Dieser Schritt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Vorbereiten eines Materials bezeichnet (a).

35 Das erfindungsgemäße Verfahren geht vorzugsweise von vorgegerbten, gegerbten oder bereits ausgegerbten Häuten aus, die im Folgenden unter dem Oberbegriff Leder zusammengefasst sind. Das Leder wird üblicherweise nach bekannten Methoden abgewelkt und entwässert, so dass der Wassergehalt des Leders 70 Gew.-% oder  
40 weniger, bevorzugt 40 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Falzgewicht, beträgt. Nach dem Entwässern wird das Leder ausgebreitet und geebnet, was durch an sich ebenfalls bekannte Methoden erfolgen kann. Dabei kann das Ausbreiten des Leders durch Einspannen in eine Zugeinrichtung erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Ebneten mit  
45 einem Vakuumentisch, wie er beispielsweise in DE-A 198 22 224 beschrieben ist.

Die oben aufgeführten Schritte werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Vorbereitung des Leders bezeichnet (a).

Im Schritt (b) führt man eine opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des Materials durch. Die opto-elektronische Erfassung der Oberfläche umfasst eine dreidimensionale Ablichtung, die durch an sich bekannte Methoden, beispielsweise mit Hilfe einer oder mehrerer Sensoreinheiten, insbesondere Kameras, durchgeführt werden kann. Vorzugsweise verwendet man nur eine Sensoreinheit, insbesondere genau eine Kamera, z.B. eine CCD-Kamera.

Vorzugsweise montiert man die Sensoreinheiten, insbesondere die eine Sensoreinheit auf eine bewegliche Einheit, insbesondere einen Schlitten und bewegt sie Computer-gesteuert über das vorbereitete Material, insbesondere über das vorbereitete Leder.

Die Fehlererkennung durch eine oder mehrere Sensoreinheiten kann man unterstützen durch Belichten mit einer oder mehreren Lichtquellen oder Strahlungsquellen, die aus dem Stand der Technik, beispielsweise DE 39 28 095, DE 197 37 703, WO 97/2936, DE 42 16 469, DE 198 24 304 und DE 42 30 068 prinzipiell bekannt sind.

Anschließend berechnet man, beispielsweise mit Hilfe des bekannten Triangulationsprinzips, ein topografisches Profil der vermessenen Oberfläche des Materials, insbesondere der Lederoberfläche. Man erhält ein Höhen- und Tiefenabbild der Oberfläche mit Bergen und Tälern.

Das Triangulationsprinzip als solches und Rechenprogramme zu seiner Durchführung wie etwa das Programm OptoCAT für Windows NT sind bekannt. Beispielfhaft sei auf E. Klaas, World Leather 2001, Heft 9, Seite 44 verwiesen.

Anschließend führt man eine automatisierte Fehlererkennung durch, welche die Ermittlung von Zahl, Position und Größe, insbesondere Tiefe und Volumen der Fehler umfasst. Dazu definiert das Computerprogramm zunächst eine Ausgleichsebene, die je nach Anspruch an das Material gelegt wird. Ausgleichsebenen legen Programme im Allgemeinen so, dass sie einem Durchschnittswert für die Oberfläche entsprechen.

Aus der Abweichung der Berge und Täler des Höhen- und Tiefenabbaus von der Ausgleichsebene lassen sich Stellen berechnen, die über oder unter dem eingestellten Sollwert liegen.



Die Abweichungen von der Sollebene lassen sich, wie beispielsweise aus DE 42 30 068 bekannt, mit Hilfe bekannter Computerprogramme topographisch darstellen. Man beobachtet üblicherweise Berge und Täler, die zurückzuführen sind auf Kavitäten, hervorgeru-  
5 rufen beispielsweise durch Risse oder Löcher, sowie Überstände.

Aus der Tiefen- und Flächeninformation der topographischen Darstellung bestimmt man im Schritt (c) die Anzahl der Fehler und im Schritt (d) die Größe, beispielsweise Radius, Tiefe und ins-  
10 besondere Volumen der Oberflächenfehler. Diesen Schritt führen die gängigen Programme üblicherweise ohne weiteres aus. Die gängigen Programme speichern die Position der Oberflächenfehler üblicherweise.

15 Anhand der Zahl und der berechneten Fehlervolumina werden die vorbereiteten Materialien erfindungsgemäß automatisch klassifiziert. Insbesondere erfolgt nach Zahl und Volumen sämtlicher Oberflächenfehler ein automatisches Klassifizieren des Leders. Dabei erfolgt die Klassifizierung der Materialien durch das Com-  
20 puterprogramm anhand der dem Fachmann bekannten Kriterien und berücksichtigt die gängigen Anforderungen an das Material. Das erfindungsgemäße Klassifizieren erfolgt üblicherweise innerhalb von kurzer Zeit, und das Ergebnis wird sofort gespeichert.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform werden kleine Überstände des Materials, insbesondere des Leders, hervorgerufen durch beispielsweise Narben, Warzen oder Geschwüre, sofort mit einer Fräse, die ebenfalls auf den Schlitten montiert sein kann, selektiv abgefräst. Das Abfräsen kann nach Schritt (b) oder auch im  
30 Anschluss an den unten beschriebenen Schritt (d) erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt man an die Schritte (a) bis (d) und vorzugsweise an das automatische Klassifizieren einen weiteren Schritt an,  
35 nämlich

(e) Retuschieren der Fehler unter Verwendung von einem oder mehreren Bindemitteln.

40 In Schritt (e) werden die Fehler in Oberflächen, die sich als Kavitäten bemerkbar machen, beispielsweise als Löcher, Dellen oder Kratzer im Laminat oder im Marmor, durch selektives Zugabe eines Bindemittels oder einer Mischung von Bindemitteln retuschiert. Dazu setzt man an sich bekannte Bindemittel ein,  
45 beispielsweise physikalisch, thermisch oder durch aktinische Strahlung härtbare Bindemittel.

In Schritt (e) werden insbesondere diejenigen Oberflächenfehler des Leders, die zu Kavitäten, beispielsweise zu Löchern oder Rissen führen, durch selektives Zugabe eines Bindemittels oder einer Mischung von Bindemitteln retuschiert. Dazu setzt man an  
5 sich bekannte Bindemittel ein, beispielsweise physikalisch, thermisch oder durch aktinische Strahlung härtbare Bindemittel.

Üblicherweise setzt man ein oder mehrere Bindemittel in Form einer Dispersion oder Emulsion ein, bevorzugt in Form einer wäss-  
10 rigen Dispersion oder Emulsion, um dessen Härtung, d.h. die chemische Vernetzung des Bindemittels selbst, oder um die physikalische Trocknung der Bindemitteldispersion oder Emulsion zu bewirken.

15 Man kann strahlungshärtbare, thermisch härtbare oder durch Luftoxidation trocknende, sogenannte lufttrocknende Bindemittel, also chemisch vernetzende Bindemittel, oder physikalisch trocknende Bindemitteldispersionen oder -emulsionen einsetzen, bei denen die flüssige Phase verdampft, beispielsweise Wasser oder eine organi-  
20 sches Lösemittel.

Die strahlungshärtbaren Bindemittel, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können durch Strahlung hoher Energie, d.h. elektromagnetische Strahlung insbesondere von 220  
25 bis 450 nm, oder Elektronenstrahlung härten. Geeignet sind dazu radikalisch und kationisch polymerisierbare Bindemittelkomponenten sowie deren Mischungen. Derartige Bindemittel sind als solche bekannt und beispielsweise beschrieben in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and  
30 Paints, SITA Technology, London 1991; UV and EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London 1991, und Vinyl Ethers - The innovative Challenge, Firmenschrift der BASF Aktiengesellschaft, 1997.

35 Beispielhaft seien Bindemittel auf Basis einer oder mehrerer der folgenden Grundsubstanzen genannt: Butadien, 2-Ethylhexanoat, n-Hexylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Vinylidenchlorid, iso-Butylacrylat, Vinylpropionat, Methylacrylat, Laurylacrylat, n-Butylmethacrylat, Vinylacetat, Ethylmethacrylat, Styrol, Acryl-  
40 nitril, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid.

Als Beispiele für strahlungshärtbare Bindemittel seien acrylatgruppenhaltige, vinylgruppenhaltige, urethangruppenhaltige und  
45 epoxidgruppenhaltige Monomere, Prepolymere und Polymere und deren Mischungen genannt.

Bei den acrylatgruppenhaltigen Bindemitteln handelt es sich insbesondere um Prepolymere auf Acrylat- oder Methacrylatbasis, wobei Prepolymere auf Acrylatbasis besonders bevorzugt sind.

- 5 Bevorzugte Acrylate und Methacrylate enthalten in der Regel 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül. Das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  beträgt bevorzugt  $\leq 15.000$  g, besonders bevorzugt  $\leq 5000$  g und ganz besonders bevorzugt 180 bis 3000 g, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard und THF als Elutionsmittel.

- Als geeignete (Meth)Acrylatverbindungen seien beispielsweise (Meth)acrylsäureester und dabei bevorzugt Acrylsäureester von 15 mehrwertigen Alkoholen genannt, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen nur Ethergruppen oder keine weiteren funktionalen Gruppen enthalten. Beispiele für solche Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol sowie höhere Kondensationsprodukte wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 20 Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, außerdem 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte Phenole und Bisphenole wie beispielsweise ethoxyliertes Bisphenol A, Cyclohexandimethanol. Weiterhin sind dreiwertige Alkohole wie beispielsweise 25 Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,3-Butantriol oder Trimethylolethan geeignet. Schließlich sind auch höherwertige Alkohole wie beispielsweise Pentaerythrit, Ditrime-thylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten oder propoxy- 30 lierten Derivate genannt.

- Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, erhältlich. Als Katalysatoren können 35 saure Verbindungen, beispielsweise  $SbCl_5$ , oder auch basische Verbindungen, beispielsweise  $NaOCH_3$ , eingesetzt werden.

- Als Methacrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)acryl- 40 säureester von Polyesterolen handelt, die gesättigt oder ungesättigt sein können.

- Geeignete Polyesterole werden beispielsweise durch Veresterung von Di- und Polycarbonsäuren, bevorzugt Dicarbonsäuren, mit Poly- 45 olen hergestellt. Bevorzugt werden als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isomere der Phthalsäure sowie deren

Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate wie beispielsweise Anhydride oder Dimethylester oder Diethylester der oben genannten Säuren. Als Polyole sind Ethylenglykol, Propylenglykol sowie höhere Kondensationsprodukte wie Diethylenglykol, Tri-

5 ethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, außerdem 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol sowie Polyalkylenglykole auf Basis von Ethylenglykol und Propylenglykol geeignet.

- 10 Ein gutes Verfahren zur Herstellung der oben genannten (Meth)Acrylatverbindungen wird beispielsweise in EP-A 0 279 303 beschrieben.

- Weiterhin kann es sich bei den (Meth)Acrylatverbindungen auch um
- 15 Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln. Epoxid(meth)acrylate sind beispielsweise durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Mono-, Di- oder Polyglycidylethern wie beispielsweise Bisphenol-A-diglycidylether mit (Meth)Acrylsäure erhältlich. Urethan(meth)acrylate sind insbesondere Umsetzungsprodukte von
- 20 Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Di- oder Polyisocyanaten.

Weiterhin kann es sich bei den (Meth)Acrylatverbindungen um Melamin(meth)acrylate und Silicon(meth)acrylate handeln.

- 25 Die (Meth)Acrylatverbindungen können auch ionisch, beispielsweise mit Säuregruppen oder Ammoniumgruppen, oder nichtionisch, beispielsweise mit Aminogruppen, modifiziert werden. Außerdem werden sie bevorzugt in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt, die als solche aus EP-A 0 704 469 und
- 30 EP-A 0 012 339 bekannt sind.

- Weiterhin können die (Meth)Acrylatverbindungen zur Einstellung der Viskosität mit sogenannten Reaktivverdünnern gemischt werden. Als Reaktivverdünner eignen sich beispielsweise vinylgruppen-
- 35 haltige Monomere, insbesondere N-Vinylverbindungen wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid und

- Vinylether, beispielsweise Ethylvinylether, Propylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, sec.-Butyl-
- 40 vinylether, tert.-Butylvinylether, Amylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, n-Dodecylvinylether, n-Octadecylvinylether und Cyclohexylvinylether, Ethylenmonoglykolvinylether und Ethylenmonoglykoldivinylether, Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmono- und
- 45 divinylether, Propylenglykoldivinylether, Polyethylenglykoldivinylether, Ethylenglykol-n-butylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Poly-

5 ethylenglykolmethylvinylether, 1,4-Butandiolmono- und divinylether, 1,6-Hexandiolmono- und divinylether, Cyclohexandimethanolmono- und divinylether, Trimethylolpropanmono- und divinylether, Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether und Polytetrahydrofuran

Vinylester, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat, Vinylaurat,

10

Vinylaromaten, beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, 2- und 4-n-Butylstyrol und 4-n-Decylstyrol;

sowie acrylathaltige Monomere, beispielsweise Phenoxyethyl-  
15 acrylat, tert.-Butylcyclohexylacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat.

Vinylgruppenhaltige Verbindungen können auch direkt als kationisch polymerisierbare Bindemittel eingesetzt werden.

20

Weiterhin geeignete strahlungshärtbare Bindemittel sind epoxygruppenhaltige Verbindungen, beispielsweise Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Sojabohnenöl, (3',4'-Epoxycyclohexylmethyl)-3,4-epoxycyclohexancarb-  
25 oxylat und Glycidylether, beispielsweise 1,4-Butandioldiglycidyl-ether, 1,6-Hexandioldiglycidylether, Bisphenol-A-diglycidylether und Pentaerythritdiglycidylether, wobei ebenfalls kationisch polymerisierbare Monomere, beispielsweise ungesättigte Aldehyde und Ketone, Diene wie Butadien oder Isopren, Vinylaromaten wie  
30 Styrol, N-substituierte Vinylamine wie N-Vinylcarbazol und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran mitverwendet werden können.

Als urethangruppenhaltige Bindemittel sind Kondensationsprodukte von mindestens difunktionellen Isocyanaten zu nennen, die als  
35 Verknüpfungsstelle dienen, mit einer polymeren Verbindung, die an einem Kettenende mit einer isocyanatreaktiven Gruppe terminiert ist (im folgenden "Stabilisatorblock" genannt), und einem (Homo- oder Co-)Polymer eines stickstoffhaltigen Monomers, das jeweils über eine isocyanatreaktive Gruppe verfügen und sich an die zu  
40 dispergierenden Feststoffteilchen anlagern (im folgenden "Ankergruppenblock" genannt).

Das die Verknüpfung von Stabilisatorblock und Ankergruppenblock bewirkende Isocyanat ist ein Diisocyanat oder ein höher funktionelles Polyisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von  
45 2,0 bis 4,5.

Die Diisocyanate können aromatisch oder aliphatisch sein, bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Octamethyldiisocyanat, Decamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Tetradecamethyldiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan(isophorondiisocyanat) und 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, wobei Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat besonders bevorzugt sind.

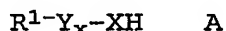
Die höher funktionellen Polyisocyanate können ebenfalls aromatisch oder aliphatisch sein. Auch hier sind die aliphatischen Polyisocyanate bevorzugt, vor allem solche mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,7 bis 5, insbesondere etwa 3. Beispielsweise seien folgende Gruppen genannt:

1. Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei diesen Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Trisisocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.
2. Urettdiisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, die sich vorzugsweise von Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat ableiten. Bei Urettdiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.
3. Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.
4. Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethyldiisocyanat oder an

Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im  
5 allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5. Oxadiazintriengruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat  
10 abgeleitet. Solche Oxadiazintriengruppen enthaltende Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.
6. Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Bei der den Stabilisatorblock bildenden polymeren Verbindung handelt es sich vorzugsweise um eine polymere Verbindung der allgemeinen Formel A  
15



20 worin

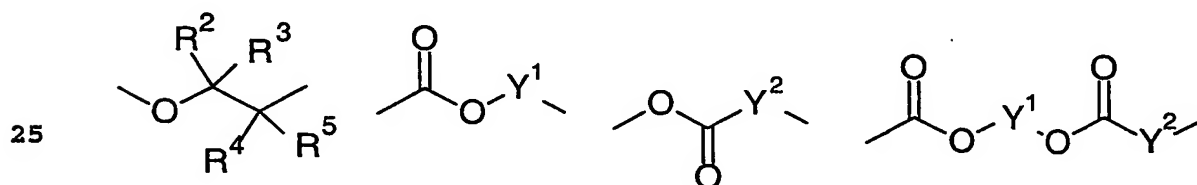
$R^1$  für Wasserstoff,

- $C_1$ - $C_{28}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, beispielsweise Methyl,  
25 Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl und n-Decyl; bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,  
30 iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,  
35
- $C_2$ - $C_{28}$ -Alkenyl mit einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiert oder unsubstituiert, beispielsweise Vinyl, 1-Allyl, 3-Allyl,  $\omega$ -Butenyl,  $\omega$ -Pentenyl,  $\omega$ -Hexenyl,  $\omega$ -Decenyl,  $\omega$ -Undecenyl,  $\omega$ -Eicosenyl, 1-cis-Buta-1,3-dienyl oder 1-cis-Hexa-1,5-dienyl. Unter den substituierten  $C_2$ - $C_{28}$ -Alkenylgruppen seien beispielhaft genannt: Isopropenyl, 1-Isoprenyl,  $\alpha$ -Styryl,  $\beta$ -Styryl, 1-cis-1,2-Phenylethenyl oder 1-trans-1,2-Phenylethenyl,  
40
- $C_2$ - $C_{28}$ -Alkynyl mit einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiert oder unsubstituiert und optional mit Doppelbindungen, beispielsweise Ethinyl, Propargyl,  $\omega$ -Butinyl,  
45

But-2-ynyl,  $\omega$ -Pentynyl, Pent-2-ynyl, Pent-3-ynyl, 2-Methylpent-3-ynyl,  $\omega$ -Hexynyl,  $\omega$ -Decynyl,  $\omega$ -Undecynyl,  $\omega$ -Eicosynyl,

oder den Rest eines Polymerisationsinitiators oder eines Kettenreglers steht,

Y für gleiche oder verschiedene einpolymerisierte Einheiten von Monomeren, ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, gegebenenfalls mit Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Polyalkylenoxy oder Halogen ein- oder mehrfach substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-(Cyclo)alkyl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylestern, Amiden, Nitrilen oder Anhydriden von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, Vinyl- oder Allylestern aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, Vinyl- oder Allylethern, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren oder Sulfonsäurederivaten, gegebenenfalls halogenierten ethylenisch ungesättigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffen, aromatischen ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder zu Polyphosphacenen polymerisierbaren Verbindungen, oder für



steht, wobei

R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff,

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,



-CH<sub>2</sub>-Cl oder -CH<sub>2</sub>-OH stehen,

und Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> unabhängig voneinander für eine C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen wie beispielsweise p-Phenylen oder m-Phenylen oder Aralkylengruppe stehen,

x für eine ganze Zahl zwischen 0 und 10000 steht, wobei x vorzugsweise größer oder gleich 2, insbesondere größer oder gleich 3 und besonders bevorzugt 30 bis 1000 ist, und

X für COO, O, S oder NR<sup>6</sup> steht, worin R<sup>6</sup> für H oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht, die wie oben stehend definiert ist.

Bevorzugt werden zum Aufbau der polymeren Verbindung A ein oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylate eingesetzt. Besonders bevorzugt werden ein oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylate, insbesondere Methylmethacrylat und/oder Butylmethacrylat, polymerisiert. Bei der isocyanatreaktiven Gruppe XH handelt es sich vorzugsweise um eine Hydroxylgruppe, die mit Hilfe von Initiatoren, die beim Zerfall ein Hydroxyradikal liefern, und/oder mit Hilfe von Kettenreglern, die eine Hydroxylgruppe enthalten, terminal in das Polyacrylat eingeführt werden kann.

Ganz besonders bevorzugt als polymere Verbindung A sind Mono- (in der Regel C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylether von Poly- (insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylenglykolen, die z.B. durch Umsetzung eines Alkanols mit Alkenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Epichlorhydrin erhalten werden können. Besonders geeignet sind mit 5 bis 10000, vorzugsweise 5 bis 80 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid alkoxylierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>- (insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)Alkanole, wobei Polyethylenglykolmonomethylether ganz besonders geeignet sind.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Stabilisatorblocks beträgt vorzugsweise etwa 250 bis 100000, insbesondere etwa 500 bis 7000.

Eine zum Aufbau des Dispergiermittels A geeignete Ausführungsform des Ankergruppenblocks basiert auf Homo- oder Copolymerisaten eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe der N-Vinylamide, N-Vinyllactame und vinyl- oder allylsubstituierten stickstoffhaltigen Heterocyclen. Beispiele für besonders geeignete Monomere sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol und N-Vinylformamid, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist. Vorzugsweise weist das Homo- oder Copolymer einen K-Wert von 10 bis 100, insbesondere 10 bis 30, auf. Die Terminierung durch eine Hydroxylgruppe als isocyanatreaktive Gruppe kann durch

Durchführung der Polymerisation in Wasser oder einem niederen Alkohol wie Isopropanol oder durch Polymerisation in Gegenwart eines entsprechenden Kettenreglers und/oder Initiators erreicht werden.

5

Insbesondere dann, wenn die Bindemittelhärtung mittels UV-Strahlung erfolgt, empfiehlt es sich, das Bindemittel zusammen mit einem Photoinitiator, welcher die Polymerisation in Gang setzt, in die Kavitäten; Löcher oder Risse des Leders einzubringen.

10

Geeignete Photoinitiatoren für radikalische Photopolymerisationen sind z.B. Benzophenon und Benzophenonderivate wie beispielsweise 4-Phenylbenzophenon oder 4-Chlorbenzophenon, Acetophenonderivate wie beispielsweise 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und

15

2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, Benzoin und Benzoinether wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Acylphosphinoxide wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und

20

Bisacylphosphinoxide.

Für kationische Photopolymerisationen geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise

25

- Aryldiazoniumsalze wie beispielsweise 4-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat, Benzoldiazoniumtetrafluoroborat und Toluoldiazoniumtetrafluoroarsenat;

- Aryliodoniumsalze wie Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat;

30

- Arylsulfoniumsalze wie Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Benzol- und Toluolsulfoniumhexafluorophosphat und Bis[4-diphenylsulfonio-phenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat;

35

- Disulfone wie Diphenyldisulfon und Phenyl-4-tolyldisulfon;

- Diazodisulfone;

- Imidotriflate;

40

- Benzointosylate;

- Isochinoliniumsalze wie N-Ethoxyisochinoliniumhexafluorophosphat;

45

- Phenylpyridiniumsalze wie N-Ethoxy-4-phenylpyridiniumhexafluorophosphat;
- Picoliniumsalze wie N-Ethoxy-2-picoliniumhexafluorophosphat;
- Ferroceniumsalze und Titanocene.

Wenn die Anwesenheit eines Photoinitiators erforderlich ist, so wird er in der Regel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt.

Eine anschließende Härtung des Bindemittels kann beim Einsatz strahlungshärtbarer Bindemittel in an sich bekannter Weise mit Hilfe energiereicher Strahlung erfolgen. Dazu bestrahlt man das 15 Leder entweder unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff, mit Elektronen (Elektronenstrahlhärtung) oder mit energiereicher elektromagnetischer Strahlung, bevorzugt im Wellenlängenbereich von 220 bis 450 nm. Die gewählten Lichtintensitäten sind dabei an die Härtungsgeschwindigkeit anzupassen, um einen Abbau des Farbmittels zu vermeiden. Bei einer Lampenleistung von 210 bis 240 W/cm kann die Härtungsgeschwindigkeit 20 je nach Art und Konzentration des Photoinitiators bis zu 100 m/min betragen.

Bei den thermisch härtbaren Bindemitteln erfolgt die Vernetzung 25 in der Regel über Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen. Derartige Bindemittel sind ebenfalls als solche bekannt und beispielsweise in "Glasurit-Handbuch Lacke und Farben" der BASF Farben und Fasern AG, Vincentz Verlag Hannover, 1984, und in 30 "Lackharze - Chemie, Eigenschaften, Anwendungen", Karl-Hanser-Verlag, München/Wien, 1996 beschrieben.

Besonders geeignet sind beispielsweise durch Polykondensation vernetzende Bindemittel auf Basis von Methylolgruppenhaltigen 35 Acrylaten.

Als bevorzugte Systeme seien dabei Mischungen von

- 1 bis 10 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylamid oder deren 40 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylethern und gewünschtenfalls Halogenhydringruppen enthaltenden Monomeren wie 2-Hydroxy-3-chlorpropylenacrylat und

- 90 bis 99 Gew.-% Comonomeren, z.B. aus der Gruppe Butadien, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylnitril, (Meth)Acrylsäure- und Vinylester mit bis zu 12 C-Atomen, Vinylchlorid und N-Vinylpyrrolidon

5

genannt, wie sie beispielsweise in der DE-A 16 19 656 beschrieben sind.

Unter Einwirkung von Säuren bzw. Einwirkung von Verbindungen, die Protonen unter Wärmeeinfluss abspalten wie Ammoniumphosphaten bewirken die methyloolgruppenhaltigen Acrylsäurederivate zusätzliche Vernetzung.

Beispiele für lufttrocknende Bindemittel, bei denen aliphatische Doppelbindungen durch Einwirkung von Luftsauerstoff oxidativ vernetzt werden, sind trocknende Öle wie Leinöl, Holzöl und Safloröl (Färberdistelöl).

Als weitere Beispiele für geeignete thermisch härtbare Bindemittel seien auf Polyurethanprepolymeren basierende Bindemittel genannt.

Die Bindemittel enthalten vorzugsweise einen oder mehrere Zusätze, beispielsweise Lederfarbstoffe wie z.B. die Luganil®-Marken. Weitere mögliche Zusätze sind Casein, im Handel als Säurecasein und Labcasein, Collagenhydrolysate, oder expandierbare Polymere beispielsweise vom Typ der Microspheres, insbesondere die Expand®-Marken.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln in diesen Dispersionen bzw. Emulsionen mindestens 10 bis 60 Gew.-%. Üblicherweise wird mindestens so viel Bindemittel eingesetzt, berechnet auf den Feststoffgehalt an polymerisierbarer Verbindung, dass man die Risse, Löcher und Kavitäten exakt füllt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nimmt man eine Entwicklung durch Einwirkung von IR- oder Mikrowellenstrahlung oder von energiereicher elektromagnetischer Strahlung vor.

Man kann das oder die Bindemittel selektiv in die in Schritt (d) berechneten Kavitäten einfüllen. Dazu bringt man einen Düsenkopf auf derselben oder einer weiteren beweglichen Einheit, bevorzugt einem Schlitten an und steuert bewegliche Einheit und Düsenkopf mit Hilfe eines weiteren Programms, das die Daten aus Schritt (d) übernimmt. Der Schlitten und der Düsenkopf können gesteuert wer-

den durch ein Programm, das aus der Ink-Jet-Technologie bekannt ist. Andere Programme, die zur Steuerung von Düsenköpfen bekannt und für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, sind von Industrierobotern und aus der Kombinatorischen Chemie bekannt und  
5 kommerziell erhältlich.

Der Düsenkopf wird beispielsweise durch Schläuche oder durch automatisch gesteuerte Pipetten mit einem Vorratsbehälter verbunden, in dem sich das oder die Bindemittel befinden, das oder die  
10 beispielsweise mit einer automatisch gesteuerten Pumpe zum Düsenkopf gefördert werden. Am Düsenkopf befinden sich beispielsweise Spritzen.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform des Schrittes (e) besteht  
15 darin, dass man die Dispersion des oder der Bindemittel großflächig auf das Leder aufträgt, beispielsweise durch ein sogenanntes Roll-Coating, und auf den Schlitten eine Quelle für aktinische Strahlung montiert, beispielsweise einen Laser. Die Quelle für aktinische Strahlung wird nun mit Hilfe des oben genannten Pro-  
20 gramms automatisch über das Leder gefahren und bewirkt an Stellen der Rohhautschäden die Aushärtung des oder der Bindemittel. Die nicht ausgehärteten Anteile werden anschließend entfernt, beispielsweise durch Abspülen mit Wasser.

25 Man kann das oder die Bindemittel mit Hilfe der als solche aus dem Stand der Technik im Prinzip bekannten Methoden Airbrush-Technologie, Airless-Technologie, High volume low pressure Technik, Heißklebe-Technik, Rollcoater-Auftragetechnik oder Gießtechnik auftragen. Die Methoden als solche werden beispielsweise in  
30 Bibliothek des Leders, Herausgeber H. Herfeld, Band 6, "Lederzurichtung - Oberflächenbehandlung des Leders", Band 7, "Rationalisierung der Lederherstellung durch Mechanisierung und Automatisierung - Gerbereimaschinen" behandelt.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man den Schritt (e) so aus, dass man das oder die Bindemittel in Form eines festen Pulvers oder einer festen Folie auf das Leder aufträgt und anschließend durch Computer-gesteuertes Einwirken von aktinischer Strahlung oder Hitzen selektiv an  
40 der Stelle der Rohhautschäden aushärtet. Das Aufbringen von pulverförmigen Bindemitteln erfolgt vorzugsweise durch Methoden, die aus dem Pulverspritzguss bekannt sind.

Nicht ausgehärtetes Bindemittel kann man auch in dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung abwaschen oder absaugen; im Falle der Verwendung einer Folie entfernt man die Folie durch einfaches Abziehen.

5

- In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, die von Rohhautschäden mit groben Fehlern ausgeht, das sind im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Fehler, die insgesamt mehr als 10 % der Lederoberfläche ausmachen, bestimmt in (c) und (d), fügt  
10 man dem Bindemittel Verdicker zu und stucciert das verdickte Bindemittel automatisiert mit gegenüber dem Schritt (e) verringerter Auflösung. Durch die Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Verbrauch an Spachtelmasse deutlich geringer als bei herkömmlichem Stuccieren; außerdem ist der Anteil an natürlichem  
15 Narben höher. Durch wahlweise anschließendes Polieren oder Behandeln des Leders nach dem Airbrush-Verfahren wird ein Leder erhalten, das trotz grober Rohhautschäden einen großen Anteil bis zu 90% an natürlichem Narben aufweist.
- 20 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung prägt oder port man das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Leder oder trägt eine Deckfarbe auf.

- In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bestimmt man in Schritt (b) zusätzlich die  
25 Farbe des vorbereiteten Leders und wertet sie farbmetrisch durch ein Computerprogramm aus. Diese Ausführungsform kann dadurch erweitert werden, dass man im Schritt (e) zusätzlich eine berechnete Menge an Lederfarbstoff und/oder Lederpigment dem Bindemittel  
30 zusetzt und die Farbfehler automatisiert korrigiert.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, enthaltend eine oder mehrere Sensoreinheiten, eine bewegliche Einheit,  
35 auf der die Sensoreinheit bzw. die Sensoreinheiten montiert sind, optional eine oder mehrere Lichtquellen oder Strahlungsquellen, wobei die Sensoreinheit bzw. Sensoreinheiten, die bewegliche Einheit bzw. beweglichen Einheiten sowie die optional vorhandenen Lichtquelle oder Lichtquellen mit einem Computer verbunden sind,  
40 der die Bestandteile der Vorrichtung steuert. Die Vorrichtung kann ergänzt werden durch eine Fräse, die ebenfalls mit dem Computer verbunden ist. Die Vorrichtung kann weiterhin ergänzt werden durch einen Düsenkopf, der auf derselben oder einer weiteren beweglichen Einheit montiert ist, wobei die weitere bewegliche  
45 Einheit mit dem Computer und der Düsenkopf mit dem Computer und einem Vorrat an Bindemittel verbunden ist, wobei der Computer den Düsenkopf sowie die optional vorhandene weitere bewegliche Ein-

heit steuert. Der Vorrat an Bindemittel kann sich beispielsweise in einer Flasche befinden und beispielsweise mit Hilfe einer Pumpe dosiert zum Düsenkopf gefördert werden. Die vorstehend beschriebene Vorrichtung ist besonders geeignet zur Ausführung des 5 erfindungsgemäßen Verfahrens.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind flächig ausgestaltete Materialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

10

Ein weiterer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Leder mit natürlichem Narben, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Unter Leder mit natürlichem Narben werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Leder verstanden, bei 15 denen der natürliche Narben zu mehr als 90 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, bevorzugt zu mehr als 95 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mehr als 98 Gew.-% erhalten ist, das heißt, die Verluste durch Abschleifen betragen maximal 10 Gew.-%, bevorzugt maximal 5 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 2 Gew.-%, insbesondere aber 0 bis 0,05 Gew.-%. Außerdem betragen die Zusätze an Bindermischungen maximal 10 Gew.-%, bevorzugt maximal 8 20 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 5 Gew.-%, insbesondere aber 0 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht ist.

25 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

#### Beispiel 1

Ein 13 mm x 22 mm großes Lederstück (Rindsleder süddeutscher Rinder, Wassergehalt: 35 Gew.-%) wurde nach dem Gerben und Abwelken 30 auf einem Vakuumtisch, wie er in DE-A 198 22 224 beschrieben ist, fixiert. Eine CCD-Kamera wurde auf einem Schlitten montiert, der mit einem Computer verbunden war. Das Leder wurde mittels topografischer 3D-Messtechnik vermessen, und durch Auswertung mit 35 Hilfe eines Computers (Programm OptoCAT) wurde das in Abbildung 1 gezeigte Bild der Oberfläche berechnet.

Man fand zwei Fehlerstellen mit einer Tiefe von 150 µm bzw. 200 µm, berechnet gegenüber der Ausgleichsebene. Die charakteristischen Größen für Fehler 1 betrugen: Radius  $r_1 = 0,15$  mm, Fläche  $F_1 = 0,07$  mm<sup>2</sup>, Volumen  $V_1 = 0,007$  mm<sup>3</sup>; die charakteristischen Größen für Fehler 2 betrugen: Radius  $r_2 = 0,2$  mm; Fläche  $F_2 = 0,13$  mm<sup>2</sup>; 40 Volumen  $V_2 = 0,017$  mm<sup>3</sup>; zur Berechnung der Volumina wurde jeweils von halbkugelförmigen Fehlern ausgegangen.

45

Das Programm stufte das Leder in der vorliegenden Form als zur Herstellung von Qualitätsschuhen prinzipiell ungeeignet ein.

- Die Volumendaten mit den entsprechenden x,y-Positionsdaten wurden  
5 mittels Computer an die Steuerereinheit des Schlittens übertragen und mit Hilfe eines Düsenkopfes, der auf dem Schlitten befestigt und mit dem oben genannten Computer gesteuert wurde, 0,007 bzw. 0,017 mm<sup>3</sup> einer Polyacrylatdispersion des Typs Corialgrund® IF als Bindemittel, kommerziell erhältlich bei BASF  
10 Aktiengesellschaft, an den betreffenden Stellen aufgetragen und thermisch ausgehärtet.

- Nach dem Aushärten und einer Standardzurichtung für Schuhoberleder waren die Fehlerstellen visuell und haptisch nicht mehr zu  
15 erkennen. Das Leder war nun zur Herstellung von Qualitätsschuhen prinzipiell geeignet.

#### Beispiel 2

- 20 Ein weiteres Lederstück 13 mm x 22 mm wurde vermessen. Man fand zwei Fehlerstellen mit einer Tiefe von 160 µm bzw. 250 µm, berechnet gegenüber der Ausgleichsebene. Die charakteristischen Größen für Fehler 1 betrugen: Radius  $r_1 = 0,10$  mm, Fläche  $F_1 = 0,03$  mm<sup>2</sup>, Volumen  $V_1 = 0,002$  mm<sup>3</sup>; die charakteristischen Größen für Fehler 2  
25 betrugen: Radius  $r_2 = 0,25$  mm; Fläche  $F_2 = 0,20$  mm<sup>2</sup>; Volumen  $V_2 = 0,033$  mm<sup>3</sup>; zur Berechnung der Volumina wurde jeweils von halbkugelförmigen Fehlern ausgegangen.

- Das Programm stufte das Leder in der vorliegenden Form als zur  
30 Herstellung von Qualitätsschuhen prinzipiell ungeeignet ein.

- Die Volumendaten mit den entsprechenden x,y-Positionsdaten wurden mittels Computer an die Steuerereinheit des Schlittens übertragen und mit Hilfe eines Düsenkopfes, der auf dem Schlitten befestigt  
35 und mit dem oben genannten Computer gesteuert wurde, 0,002 bzw. 0,033 mm<sup>3</sup> einer Bindermischung an den betreffenden Stellen aufgetragen und thermisch ausgehärtet. Die Bindermischung war gemischt aus den folgenden Komponenten:

- 40 100 Gew.-Teile des Pigments Lepton Colours® N,  
100 Gew.-Teile des Füllungsmittels Lepton Filler CEN,  
50 Gew.-Teile des Casein-Mattierungsmittels Luron Matting;  
100 Gew.-Teile des Polyacrylat-Bindemittels Corial® Grund DN;  
175 Gew.-Teile Astacin® Finish PUM;  
45 125 Gew.-Teile Astacin® Finish PFM (zwei Bindemittel auf Polyurethanbasis);



6 Gew.-Teile Astacin® Härter CN (Härter auf Basis von Iso-  
cyanat).

Die oberen vier Komponenten sind kommerziell erhältlich bei BASF  
5 Aktiengesellschaft, die anderen drei Komponenten bei Elastogran  
GmbH.

Nach dem Aushärten waren die Fehlerstellen visuell und haptisch  
nicht mehr zu erkennen.

10

Das Leder war nun zur Herstellung von Qualitätsschuhen prinzi-  
piell geeignet.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Automatisiertes Verfahren zur Klassifizierung von flächig  
5 ausgestalteten Materialien, umfassend die folgenden Schritte:
- (a) Vorbereiten eines Materials,
- (b) opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des  
10 Materials,
- (c) Bestimmen der Anzahl der Fehler,
- (d) Bestimmen der Volumen der Fehler,  
15 und anschließendes Klassifizieren der flächig ausgestalteten  
Materialien nach Zahl und Volumen der Fehler.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es  
20 sich bei dem flächig ausgestalteten Material um Leder han-  
delt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass man in Schritt (b) eine oder mehrere Kameras verwendet.  
25
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  
man eine oder mehrere Sensoreinheiten auf eine bewegliche  
Einheit montiert und Computer gesteuert über die vorbereitete  
Oberfläche bewegt.  
30
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
man kleine Überstände des Materials sofort mit einer Fräse,  
die ebenfalls auf der beweglichen Einheit montiert sein kann,  
selektiv abfräst.  
35
6. Verfahren zur Klassifizierung und Aufwertung von flächig aus-  
gestalteten Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man  
nach den Schritten (a) bis (d) nach einem der Ansprüche 1 bis  
5 in einem weiteren Schritt  
40
- (e) als Kavitäten ausgestaltete Fehler unter Verwendung von  
einem oder mehreren Bindemitteln retuschiert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem flächig ausgestalteten Material um Leder handelt.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das oder die Bindemittel wählt aus physikalisch, thermisch oder durch aktinische Strahlung härtbaren Bindemitteln.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man strahlungshärtbare Bindemittel wählt aus acrylatgruppenhaltigen, vinylgruppenhaltigen, urethangruppenhaltigen und epoxidgruppenhaltigen Monomeren, Prepolymeren und Polymeren und deren Mischungen.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt (e) das oder die Bindemittel selektiv in die in Schritt (b) bis (d) bestimmten Kavitäten einfüllt und anschließend aushärtet.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt (e) jeweils 95 bis 105 Vol.-% Bindemittel, bezogen auf das Volumen der Kavitäten im Leder und jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt des ausgehärteten Bindemittels, in
- 25 die in den Schritten (b) bis (d) bestimmten und berechneten Kavitäten einfüllt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das oder die Bindemittel großflächig auf
- 30 dem Leder aufträgt, anschließend selektiv an der Stelle der Rohhautfehler und/oder der oberflächlichen Fabrikationsfehler aushärtet und schließlich das nicht ausgehärtete Bindemittel entfernt.
- 35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Bindemittel einen oder mehrere Zusätze beifügt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man von Leder mit groben Oberflächenfehlern
- 40 ausgeht und dass man im Schritt (e) dem Bindemittel Verdickungsmittel zusetzt und das Leder mit verringerter Auflösung stucchiert.
- 45 15. Flächig ausgestaltete Materialien, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 6.

16. Leder mit natürlichem Narben, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 14.

5 17. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend eine oder mehrere Sensoreinheiten, eine oder mehrere bewegliche Einheiten, auf dem die Sensoreinheit bzw. Sensoreinheiten montiert sind, optional eine oder mehrere Lichtquellen, wobei die Sensoreinheit bzw. Sensoreinheiten, die bewegliche Einheit bzw. beweglichen Einheiten sowie die optional vorhandenen Lichtquelle oder Lichtquellen mit einem Computer verbunden sind, der die Bestandteile der Vorrichtung steuert.

15 18. Vorrichtung nach Anspruch 17, enthaltend weiterhin einen Düsenkopf, der auf derselben oder einer weiteren beweglichen Einheit montiert ist, wobei die weitere bewegliche Einheit mit dem Computer und der Düsenkopf mit dem Computer und einem Vorrat an Bindemittel verbunden ist, wobei der Computer den Düsenkopf sowie die optional vorhandene weitere bewegliche Einheit steuert.

25

30

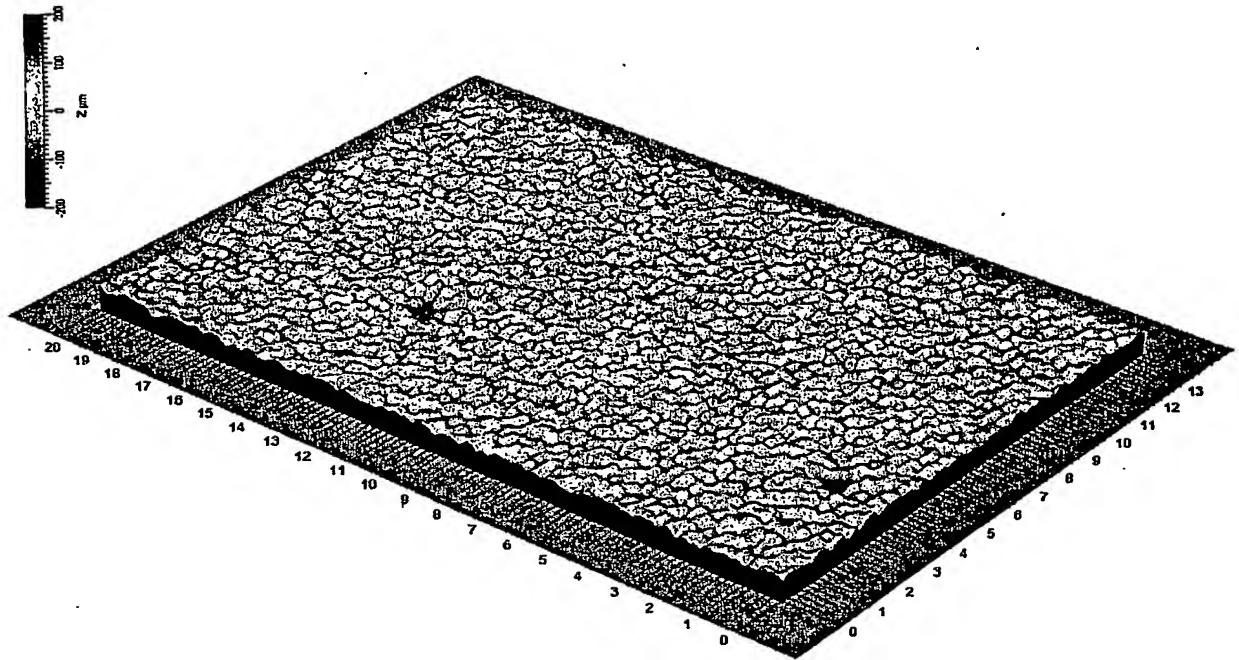
35

40

45

Abbildung 1:

Dreidimensionale Ablichtung des Leders aus Beispiel 1



BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2003/076915 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G01N 21/88**,  
33/44, C14B 1/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/002507

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. März 2003 (12.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 11 293.2 14. März 2002 (14.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PABST, Gunther**  
[DE/DE]; Gaussstr.12, 68165 Mannheim (DE). **IGL,**  
**Georg** [DE/DE]; Bachstr.5, 71554 Weissach (DE).  
**HÖRNER, Klaus, Dietel** [DE/DE]; Burgstrasse 28,  
68165 Mannheim (DE).

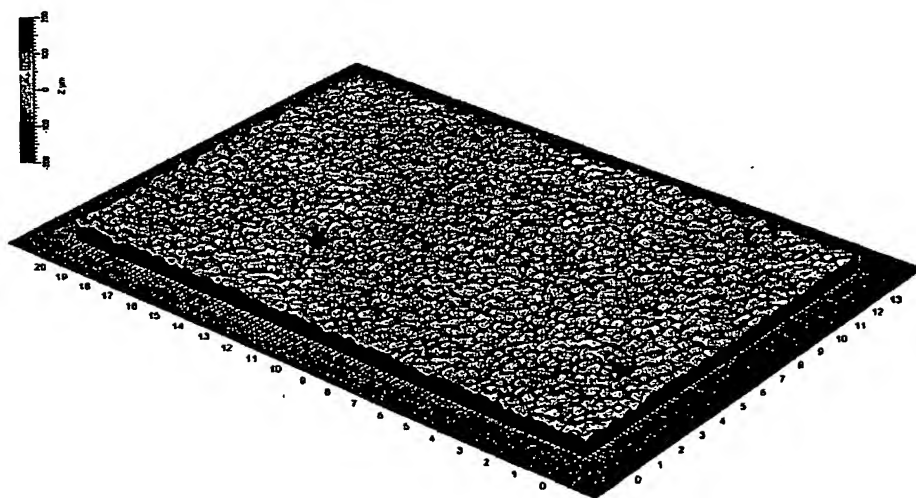
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CONDUCTING AUTOMATED SURFACE INSPECTION AND SURFACE CORRECTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUTOMATISIERTEN OBERFLÄCHENKONTROLLE UND OBERFLÄCHENKORREKTUR



(57) Abstract: The invention relates to an automated method for inspecting and correcting the surfaces of flat materials, for example, leather. The invention particularly relates to a method for classifying surfaces of flat materials involving the following steps: (a) preparing a material; (b) optoelectronically sensing the surface of the material; (c) determining the number of defects; (d) determining the volume of defects and subsequently conducting an automatic classification of the flat materials based on the number and volume of defects.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(48) **Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten**

**Fassung:**

7. Oktober 2004

(15) **Informationen zur Berichtigung:**

siehe PCT Gazette Nr. 41/2004 vom 7. Oktober 2004, Section II

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein automatisiertes Verfahren zur Oberflächenkontrolle und Oberflächenkorrektur von flächig ausgestalteten Materialien, beispielsweise von Leder. Speziell betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Klassifizierung von Oberflächen von flächig ausgestalteten Materialien, umfassend die folgenden Schritte: (a) Vorbereiten eines Materials, (b) opto-elektronische Erfassung der Oberfläche des Materials, (c) Bestimmen der Anzahl der Fehler, (d) Bestimmen der Volumen der Fehler, und anschließendes automatisches Klassifizieren der flächig ausgestalteten Materialien nach Zahl und Volumen der Fehler.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 G01N21/88 G01N33/44 C14B1/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 G01N C14B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 42 16 469 A (DIEHL GMBH & CO) 25. November 1993 (1993-11-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3; Abbildung 3	1-3
A	---	17
Y	US 6 157 730 A (WEN WEI ET AL) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 15 Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 4, Zeile 4 Spalte 6, Zeile 49 - Zeile 65 Abbildung 8	1-3
A	---	17
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krametz, E



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 24 304 A (MAASS RUTH) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 4 Ansprüche 1,2; Abbildung -----	1-3,17
A	DE 44 26 783 A (HORST SOMMER RECYCLING) 9. Februar 1995 (1995-02-09) Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 10 Abbildung 2 -----	5,6,15, 16
A	EP 0 704 469 A (BASF AG) 3. April 1996 (1996-04-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 3 - Zeile 24 Seite 2, Zeile 32 - Zeile 36 Seite 5, Zeile 17 - Zeile 22 -----	6-9,15, 16

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4216469	A	25-11-1993	DE	4216469 A1	25-11-1993
			IT	MI930407 U1	19-11-1993
			IT	1264457 B1	23-09-1996
US 6157730	A	05-12-2000	AU	734329 B2	07-06-2001
			AU	1584797 A	28-08-1997
			WO	9729368 A1	14-08-1997
			EP	0880698 A1	02-12-1998
			NZ	331731 A	27-03-2000
DE 19824304	A	02-12-1999	DE	19824304 A1	02-12-1999
DE 4426783	A	09-02-1995	DE	4426783 A1	09-02-1995
EP 0704469	A	03-04-1996	DE	4434554 A1	04-04-1996
			AT	190328 T	15-03-2000
			CA	2159265 A1	29-03-1996
			DE	59507947 D1	13-04-2000
			EP	0704469 A2	03-04-1996
			JP	8109238 A	30-04-1996

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**